

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002309148 A**(43) Date of publication of application: **23.10.02**(51) Int. Cl. **C09D 11/18**(21) Application number: **2002024005**(22) Date of filing: **31.01.02**(30) Priority: **07.02.01 JP 2001030924**(71) Applicant: **PILOT INK CO LTD**(72) Inventor: **HATTORI TETSUYA  
ASADA KATSUHISA**(54) **OIL-BASE INK COMPOSITION FOR BALLPOINT**

fibrous material (e.g. a fabric).

(57) Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide an ink composition which is useful for an oil-base ballpoint and can form a good handwriting not only on paper but also on other various surfaces, such as the surface of a non-permeable material (e.g. glass or a plastic) or a

**SOLUTION:** This ink composition contains a colorant, an organic solvent having a vapor pressure of 5.0-50 mmHg at 20°C (e.g. n-propyl alcohol, isopropyl alcohol or propylene glycol monomethyl ether) as the main solvent, and a shear viscosity reducing agent.

**COPYRIGHT: (C)2002,JPO**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-309148

(P2002-309148A)

(43) 公開日 平成14年10月23日 (2002. 10. 23)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>

C 0 9 D 11/18

識別記号

F I

C 0 9 D 11/18

キーワード(参考)

4 J 0 3 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2002-24005(P2002-24005)

(22) 出願日 平成14年1月31日 (2002. 1. 31)

(31) 優先権主張番号 特願2001-30924(P2001-30924)

(32) 優先日 平成13年2月7日 (2001. 2. 7)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000111890

パイロットインキ株式会社

愛知県名古屋市昭和区緑町3-17

(72) 発明者 服部 哲也

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

(72) 発明者 浅田 勝久

愛知県名古屋市昭和区緑町3丁目17番地

パイロットインキ株式会社内

Fターム(参考) 4J039 AD06 AD09 AD10 AD12 AE07

BA21 BA26 BC01 BC07 BC13

BC19 BC36 BE01 BE12 BE23

FA02 FA03 FA04 GA27

(54) 【発明の名称】 ボールペン用油性インキ組成物

(57) 【要約】

【課題】 紙面のみならず、ガラスやプラスチック等の非浸透材料や布帛等の繊維材料といった様々な被筆記面に対して良好な筆跡を形成することができる油性ボールペンに有用なインキ組成物を提供する。

【解決手段】 着色剤、主溶剤として蒸気圧が5. 0～50 mmHg (20℃) のn-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル等の有機溶剤、及び、剪断減粘性付与剤を含有するボールペン用油性インキ組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤、主溶剤として蒸気圧が 5.0～50 mmHg (20℃) の有機溶剤、及び、剪断減粘性付与剤を少なくとも含有してなるボールペン用油性インキ組成物。

【請求項 2】 前記有機溶剤がアルコール類、グリコールエーテル類、炭化水素類から選ばれる一種又は二種以上の溶剤である請求項 1 記載のボールペン用油性インキ組成物。

【請求項 3】 前記有機溶剤が n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルから選ばれる溶剤である請求項 1 又は 2 記載のボールペン用油性インキ組成物。

【請求項 4】 前記剪断減粘性付与剤が架橋型ポリマーである請求項 1 記載のボールペン用油性インキ組成物。

【請求項 5】 3.84 S<sup>-1</sup> の剪断速度におけるインキ粘度が 100 mPa・s (20℃) 以上であり、且つ、剪断減粘指数が 0.3～0.9 である請求項 1 乃至 4 のいずれかに記載のボールペン用油性インキ組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明はボールペン用油性インキ組成物に関する。更に詳細には紙面、非浸透材料、繊維材料等から形成される、あらゆる被筆記面に対して良好な筆跡を描くことのできるボールペン用油性インキ組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より油性インキを用いるボールペンは、インキ収容管の先端にボールを抱持する金属製チップを嵌合したボールペンレフィルを軸筒に内蔵する簡易な構造のものが主に用いられている。前記構造の油性ボールペンは安価である反面、チップが下向き状態、所謂、倒立状態においてボールとチップの間隙からインキが垂れることを防止するため、ボールとチップの間隙を小さくすると共に、インキ粘度を常温で数千乃至数万 mPa・s 程度の高粘度としている。このため、筆記感が重く、且つ、筆跡が薄い傾向にある。また、筆記先端部から有機溶剤が蒸発して筆跡がかすれることを防止するために、有機溶剤は揮発し難い高沸点の有機溶剤が用いられている。前述した従来のボールペン用インキは、紙面への筆記を目的としたものであり、筆跡の乾燥性についてはインキ中の有機溶剤が紙内部に浸透するため、実用上の問題を生じることはないものの、非浸透性材料に筆記すると有機溶剤が浸透しないため、筆跡を手触すると未乾燥のインキが手に付着したり、或いは、筆記面上の筆跡を形成していない空白部分を汚染する等の不具合を生じる。また、軽い筆記感と濃い筆跡濃度を得るために、インキ中に剪断減粘性付与剤を添加すると共にインキを低粘度化する試みがなされているものの、前記非浸透性材料への筆記には十分な性能を備えていない。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、前記した従来のボールペン用油性インキの欠点を解消するために鋭意検討した結果、少なくとも着色剤、主溶剤として蒸気圧が 5.0～50 mmHg (20℃) の有機溶剤、剪断減粘性付与剤を含有することにより、紙面のみならず、ガラスやプラスチック等の非浸透材料、更には、布帛等の繊維材料にも適用でき、良好な筆跡を描くことのできる油性ボールペンに有用なインキ組成物を提供しようとするものである。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、着色剤、主溶剤として蒸気圧が 5.0～50 mmHg (20℃) の有機溶剤、及び、剪断減粘性付与剤を少なくとも含有してなるボールペン用油性インキ組成物を要件とする。更には、前記有機溶剤がアルコール類、グリコールエーテル類、炭化水素類から選ばれる一種又は二種以上の溶剤であること、前記有機溶剤が n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、プロピレングリコールモノメチルエーテルか選ばれる溶剤であること、前記剪断減粘性付与剤が架橋型ポリマーであること、3.84 S<sup>-1</sup> の剪断速度におけるインキ粘度が 100 mPa・s (20℃) 以上であり、且つ、剪断減粘指数が 0.3～0.9 であること等を要件とする。

【0005】 本発明は、揮発し易い 20℃ における蒸気圧が 5.0～50 mmHg の有機溶剤を主溶剤として用いることによって、ガラスやプラスチック等の非浸透性材料に筆記しても、筆跡の乾燥性に優れる。蒸気圧が 5.0～50 mmHg (20℃) の有機溶剤としては、エチルアルコール (45)、n-プロピルアルコール (14.5)、イソプロピルアルコール (32.4)、n-ブチルアルコール (5.5)、イソブチルアルコール (8.9)、sec-ブチルアルコール (12.7)、tert-ブチルアルコール (30.6)、tert-アミルアルコール (13.0) 等のアルコール系有機溶剤、エチレングリコールモノメチルエーテル (8.5)、エチレングリコールジエチルエーテル (9.7)、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル (6.0)、プロピレングリコールモノメチルエーテル (7.6) 等のグリコールエーテル系有機溶剤、n-ヘプタン (35.0)、n-オクタン (11.0)、イソオクタン (41.0)、メチルシクロヘキサン (37.0)、エチルシクロヘキサン (10.0)、トルエン (24.0)、キシレン (5.0～6.0)、エチルベンゼン (7.1) 等の炭化水素系有機溶剤、メチルイソブチルケトン (16.0)、メチル n-プロピルケトン (12.0)、メチル n-ブチルケトン (12.0)、ジ n-プロピルケトン (5.2) 等のケトン系有機溶剤、蟻酸 n-ブチル (22.0)、蟻酸イソブチル (33.0)、酢酸 n-プロピル (25.0)、酢酸

イソプロピル(48.0)、酢酸n-ブチル(8.4)、酢酸イソブチル(13.0)、プロピオン酸エチル(28.0)、プロピオン酸n-ブチル(45.0)、酪酸メチル(25.0)、酪酸エチル(11.0)等のエステル系有機溶剤を例示できる。なお、括弧内の数字は20℃におけるそれぞれの有機溶剤の蒸気圧を示す。前記有機溶剤のうち、好適にはアルコール類、グリコールエーテル類、炭化水素類から選ばれる溶剤が用いられ、特にアルコール類のうちn-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、グリコールエーテル類のうちプロピレングリコールモノメチルエーテルが併用する種々の樹脂や各種添加剤の溶解性に優れるため好適に用いられる。前記有機溶剤は溶剤中50重量%以上用いられる。また、前記溶剤を2種以上併用して用いることもできる。

【0006】その他、蒸気圧が5.0mmHg未満、或いは、50mmHgを越える溶剤であっても、所望により添加することができ、例えば、ベンジルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ベンジルグリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノフェニルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノフェニルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノフェニルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、トリプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノフェニルエーテル、乳酸メチル、乳酸エチル、γ-ブチロラクトン等を挙げることができる。

【0007】また、本発明のボールペン用油性インキ組成物には剪断減粘性付与剤を添加してなる。前記剪断減粘性付与剤を添加することによって、不使用時のボールとチップの間隙からのインキ漏れだしを防止したり、筆記先端部を上向き(正立状態)で放置した場合のインキの逆流を防止することができる。尚、本発明のボールペン用油性インキ組成物は、20℃でのE型粘度計による3.84S<sup>-1</sup>の剪断速度におけるインキ粘度が100mPa・s(20℃)以上であり、且つ、剪断減粘指数が0.3~0.9であることが好ましく、前記した粘度範囲及び剪断減粘指数を示すことによって、更にインキ漏れだし、インキの逆流を防止することができる。また、着色剤として顔料を用いた場合には、前記顔料の凝集・沈降を抑制することができる。インキ粘度が100mPa・s未満では剪断減粘性による効果が適正でなく、インキ吐出性及び筆跡性能に支障を来すこともある。なお、剪断減粘指数(n)は、剪断応力値(T)及び剪断速度値(j)の如き粘度計による流動学測定から得られ

る実験式 $T = K j^n$ (Kは非ニュートン粘性係数)にあてはめることによって計算される値である。

【0008】前記剪断減粘性付与剤としては、従来より公知の化合物を用いることが可能である。以下に剪断減粘性付与剤を例示する。架橋型アクリル樹脂[BFGoodrich社製、商品名:カーボボール934、同940、同941、同1342、同EZ-1、同ET2020、ベミューレンTR-1、同TR-2、日本純薬(株)製、商品名:ジェンロンPW110、同PW111、同PW115、レオジック250H、同252L、同305L、同306L、同830L、同835H、エレメンティスジャパン社製、商品名:レオレート101、和光純薬(株)製、商品名:ハイビスワコー103、同104、同105、同204、同304、東亜合成(株)製、商品名:アロンA20P、住友精化(株)製、商品名:アクベックHV-501、同HV-504、同HV-505、三洋化成(株)製、商品名:サクリスA-1、同C-1、同L-1、同N-1、ローム&ハース社製、商品名:プライマルG111、同RM5、同TT935、クラリアントポリマー社製、商品名:レオビスCR、同CRX、同DP6-3902]、架橋型アクリル樹脂のエマルジョンタイプ[ローム&ハース社製、商品名:プライマルASE60、同TT615、クラリアントポリマー社製、商品名:ビスカレックスHV-30、同VG-2、同AT-55、同AT-77、エレメンティスジャパン社製、商品名:レオレート1、同430、同450、第一工業製薬(株)製、商品名:スーパーフレックスVF、同VM、東亜合成(株)製、商品名:アロンB300、同A7070、サンノブコ社製、商品名:SNシックナー613、同615、同618、同630、同632、同633、同634、同635、同636、同650、同A813、同A815、同A818、同A850、BASf社製、商品名:コラクルールP、同D]、非架橋型アクリル樹脂[日本純薬(株)製、商品名:アロンビスS、同SS、同GL、同M、同MS、同AH、同AH105]、架橋型N-ビニルカルボン酸アミド重合体又は共重合体、具体的には、N-ビニルカルボン酸アミド又はN-メチル-N-ビニルカルボン酸アミドの重合体、前記N-ビニルカルボン酸アミド又はN-メチル-N-ビニルカルボン酸アミドと(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸ナトリウム、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸ステアシル、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレート、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、塩化トリメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、アクリルアミド、スルフォプロピルアクリルアミド、スルフォブチルアクリルアミド

ド、ソジウムスルフォプロピルアクリルアミド、ソジウムスルフォブチルアクリルアミド、アクリロニトリル、エチルビニルエーテル、メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、酢酸ビニル、アリルスルホン酸ナトリウム、N-ビニル-2-ピロリドン、マレイン酸、マレイン酸ナトリウム、イタコン酸、イタコン酸ナトリウムの共重合体〔日本純薬(株)製、商品名：レोजックGX205、昭和電工(株)製、商品名：ノニオレックスNA-010、同NA-150、同NA-500、ビアクGE-191、同GE-167、同GX300〕、非架橋型N-ビニルカルボン酸アミド重合体又は共重合体〔日本純薬(株)製、商品名：ジュリマーAC-10H SHP、同AC-10LP〕、非架橋型N-ビニルカルボン酸アミド重合体又は共重合体の水溶液〔日本純薬(株)製、商品名：ジュリマーAC-10H、同SH-8〕、水添ヒマシ油、脂肪酸アמידワックス、酸化ポリエチレンワックス等のワックス〔楠本化成(株)製、商品名：デイスパロン6500、同6600、同6900-20X、同6810-20X、6840-10X、同6850-20X、同A603-20X、同A650-20X、同A670-20M、同NS5010、同NS5025、同NS5210、共栄社化学(株)製、商品名：ターレンBA600、同5200-25、同5400-25、同5500-25、同6200-20、同ED-2020、同7200-20、同KU-700、同750、同KY2000、同KY5020、同8300-20、同8700-20、同8900-25、同DO-530、同VA-750B、同VA-800、同8200-20、フローノンSH290、同HR-2NT、同ED1000、同SA1000、同SP-1000、同EDM-10、伊藤製油(株)製、商品名：ASA-T1、同T20、同T20F、同T20SF、同T25、同T51、同T75F、同T250F、同T350F、同T450F、同T1000、同T1700、同T300-20Y、同T380-20X、エレメンティスジャパン社製、商品名：THIXCIN R、同SR、同ST、同PLUS、デイスパロン305、同4110、同4300、日産ズードヘミー社製、商品名：ADVITRO100、RHEOCIN〕、ステアリン酸、パルミチン酸、オクチル酸、ラウリン酸のアルミニウム塩等、脂肪酸金属塩。ジベンジリデンソルビトール〔新日本理化(株)製、商品名：ゲルオールD、同T〕、デキストリン脂肪酸エステル〔カイハツ化学社製、商品名：レオパールKE〕、N-アシルアミノ酸系化合物〔味の素(株)製、商品名：GP-1〕、スメクタイト系無機化合物〔コープケミカル社製、商品名：ルーセントタイトSPN、同SEN、エレメンティスジャパン社製、Bentone27、同34、同38、同SD-1、同SD-2、Baragel、Benathix〕、モンモリロナイト系無機化合物〔日産ズードヘミ

ー社製、商品名：チキソゲルVP、同VZ、同MP、MP100、同MP250、同MPG、同MPZ、同9A5、同EZ100、同EZ200、エレメンティスジャパン社製、Bentone120、同128、同500、Baragel10、同24〕、ベントナイト系無機化合物〔エレメンティスジャパン社製、Bentone52、同57、同760、同TPG、同A140、同1000、Baragel10、同24、同3000〕、ヘクトライト系無機化合物〔エレメンティスジャパン社製、BentoneSD-3〕、シリカ〔日本アエロジル社製、商品名：アエロジル130、同200、同200V、同200CF、同300、同300CF、同380、同812、同R972、同R974、同RX200、RY200、同R202、同COK84〕、シオノギ製薬(株)製、商品名：カーブックス#67、同#80、同FSP1、同FSP2、同FSP3、同FSP4、同FSP5、富士シリシア社製、商品名：サイリシア250、同250N、同310P、同320、同350〕、前記剪断減粘性付与剤を添加することによって筆跡の滲みを抑制することができるため、紙面は勿論、浸透性の高い布帛等の繊維材料材に筆記しても筆跡は滲むことなく、良好な筆跡を形成できる。

【0009】着色剤として用いられる染料は、例えば、カラーインデックスにおいてソルベント染料として分類される有機溶剤可溶性染料が挙げられる。前記ソルベント染料の具体例としては、バリファーストブラック3806(C. I. ソルベントブラック29)、同3807(C. I. ソルベントブラック29の染料のトリメチルベンジルアンモニウム塩)、スピリットブラックSB(C. I. ソルベントブラック5)、スピロンブラックGMH(C. I. ソルベントブラック43)、バリファーストレッド1308(C. I. ベーシックレッド1の染料とC. I. アシッドイエロー23の染料の造塩体)、バリファーストイエローAUM(C. I. ベーシックイエロー2の染料とC. I. アシッドイエロー42の染料の造塩体)、スピロニイエローC2GH(C. I. ベーシックイエロー2の染料の有機酸塩)、スピロニバイオレットCRH(C. I. ソルベントバイオレット8-1)、バリファーストバイオレット1701(C. I. ベーシックバイオレット1とC. I. アシッドイエロー42の染料の造塩体)、スピロンレッドCGH(C. I. ベーシックレッド1の染料の有機酸塩)、スピロンピシクBH(C. I. ソルベントレッド82)、ニグロシンベースEX(C. I. ソルベントブラック7)、オイルブルー613(C. I. ソルベントブルー5)、ネオザボンブルー808(C. I. ソルベントブルー70)等が挙げられる。

【0010】顔料としては、カーボンブラック、群青、二酸化チタン顔料等の無機顔料、アゾ系顔料、フタロシアン系顔料、インジゴ顔料、チオインジゴ顔料、スレ

ン顔料、キナクリドン系顔料、アントラキノン系顔料、スロン系顔料、ジケトピロピロール系顔料、ジオキサジン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリノン系顔料等の有機顔料、アルミニウム粉やアルミニウム粉表面を着色樹脂で処理した金属顔料、透明又は着色透明フィルムに金属蒸着膜を形成した金属光沢顔料、蛍光顔料、蓄光性顔料、芯物質として天然雲母、合成雲母、ガラス片、アルミナ、透明性フィルム片の表面を酸化チタン等の金属酸化物で被覆したパール顔料等が挙げられる。前記着色剤は1種又は2種以上を混合して用いてもよく、インキ組成中3乃至40重量%の範囲で用いられる。

【0011】更に、本発明のボールペン用油性インキ組成物には、オレイン酸等の高級脂肪酸、長鎖アルキル基を有するノニオン性界面活性剤、ポリエーテル変性シリコーンオイル、チオ亜リン酸トリ（アルコキシカルボニルメチルエステル）やチオ亜リン酸トリ（アルコキシカルボニルエチルエステル）等のチオ亜リン酸トリエステル等の潤滑剤を必要により添加することもできるが、特に、ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸モノエステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル又はポリオキシエチレンアルキルアリールエーテルのリン酸ジエステル、或いは、それらの金属塩、アンモニウム塩、アミン塩、アルカノールアミン塩等を用いるとボール受け座の摩耗防止効果に優れる。

【0012】更に、前記ボールペン用油性インキは、筆跡の滲み抑制、定着性向上、堅牢性付与等の目的で以下の樹脂を用いることができる。具体的には、ケトン樹脂、ケトン-ホルムアルデヒド樹脂、アミド樹脂、アルキッド樹脂、ロジン変性樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、フェノール樹脂、キシレン樹脂、ポリビニルピロリドン、 $\alpha$ -及び $\beta$ -ピネン・フェノール重縮合樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、アクリル樹脂等を例示できる。

【0013】また、所望によりカルナウバワックス、キャンデリラワックス、ライスワックス、みつろう、オゾケライト、セレシン、モンタンワックス、モンタン酸ワックス、モンタンエステルワックス等のワックス類を添加することもできる。

【0014】本発明のボールペン用油性インキ組成物は、ボールペンチップを筆記先端部に装着した筆記具のボールペンに充填される。ボールペン自体の構造、形状は特に限定されるものではなく、例えば、軸筒内にインキ組成物を充填したインキ収容管を有し、該インキ収容管はボールを先端部に装着したチップに連通しており、さらにインキの端面には逆流防止用の液栓が密接しているボールペンを例示できる。

【0015】前記ボールペンチップについて更に詳しく説明すると、金属製のパイプの先端近傍を外面より内方

に押圧変形させたボール抱持部にボールを抱持してなるチップ、或いは、金属材料をドリル等による切削加工により形成したボール抱持部にボールを抱持してなるチップ、金属又はプラスチック製チップ内部に樹脂製のボール受け座を設けたチップ、或いは、前記チップに抱持するボールをバネ体により前方に付勢させたもの等を適用できる。又、前記ボールは、超硬合金、ステンレス鋼、ルビー、セラミック、樹脂、ゴム等の0.3~30.0mm径程度のものが適用できる。なお、本発明のインキを充填する筆記具は、ボールと同様の転動作用により筆跡を形成させる、転動機構を筆記先端部に備えたものを含む。

【0016】前記インキ組成物を収容するインキ収容管は、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ナイロン等の熱可塑性樹脂からなる成形体が用いられる。更に、前記インキ収容管として透明、着色透明、或いは半透明の成形体を用いることにより、インキ色やインキ残量等を確認できる。前記インキ収容管にはチップを直接連結する他、接続部材を介して前記インキ収容管とチップを連結してもよい。尚、前記インキ収容管はレフィルの形態として、前記レフィルを軸筒内に収容するものでもよいし、先端部にチップを装着した軸筒自体をインキ収容体として、前記軸筒内に直接インキを充填してもよい。

【0017】前記インキ収容管に収容したインキ組成物の後端にはインキ逆流防止体が充填される。前記インキ逆流防止体組成物は不揮発性液体又は難揮発性液体からなる。具体的には、ワセリン、スピンドル油、ヒマシ油、オリーブ油、精製鉱油、流動パラフィン、ポリブテン、 $\alpha$ -オレフィン、 $\alpha$ -オレフィンのオリゴマーまたはコオリゴマー、ジメチルシリコーンオイル、メチルフェニルシリコーンオイル、アミノ変性シリコーンオイル、ポリエーテル変性シリコーンオイル、脂肪酸変性シリコーンオイル等があげられ、一種又は二種以上を併用することもできる。

【0018】前記不揮発性液体及び／又は難揮発性液体には、ゲル化剤を添加して好適な粘度まで増粘させることが好ましく、表面を疎水処理したシリカ、表面をメチル化処理した微粒子シリカ、珪酸アルミニウム、膨潤性雲母、疎水処理を施したベントナイトやモンモリロナイトなどの粘土系増粘剤、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸アルミニウム、ステアリン酸亜鉛等の脂肪酸金属石鹸、トリベンジリデンソルビトール、脂肪酸アマイド、アマイド変性ポリエチレンワックス、水添ひまし油、脂肪酸デキストリン等のデキストリン系化合物、セルロース系化合物を例示できる。更に、前記液状のインキ逆流防止体組成物と、固体のインキ逆流防止体を併用することもできる。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明のボールペン用油性インキ

は、着色剤が染料の場合は、予め剪断減粘性付与剤を溶解又は分散させた有機溶剤溶液中に染料、必要により樹脂、各種添加剤を投入し、攪拌、溶解することにより調製される。また、着色剤が顔料の場合は、予め剪断減粘性付与剤を溶解又は分散させた有機溶剤溶液中に、必要により樹脂、各種添加剤を投入して攪拌、溶解し、更に、これとは別に調製した溶剤中に顔料を分散した分散

液を投入し、攪拌することにより調製される。

【0020】

【実施例】実施例インキ及び比較例インキの組成を表に示す。尚、組成の数値は重量部を示す。

【0021】

【表1】

| 原 料 名                           | 注    | 実 施 例 |      |      |      |      |      |      |      |      |
|---------------------------------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|
|                                 |      | 1     | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    |
| 黒色染料                            | (1)  | 10.0  | 10.0 |      |      |      |      |      |      | 10.0 |
| 青色染料                            | (2)  |       |      | 10.0 |      |      |      |      |      |      |
| 赤色染料                            | (3)  |       |      |      | 8.0  |      |      |      |      |      |
| カーボンブラック                        |      |       |      |      |      | 6.0  |      |      |      |      |
| 金属粉顔料                           | (4)  |       |      |      |      | 6.0  | 6.0  |      |      |      |
| 桃色蛍光顔料                          | (5)  |       |      |      |      |      |      |      | 10.0 |      |
| 剪断減粘性付与剤A                       | (6)  | 1.7   | 1.2  |      | 1.0  |      | 1.9  |      |      |      |
| 剪断減粘性付与剤B                       | (7)  |       |      | 2.0  |      |      |      |      |      |      |
| 剪断減粘性付与剤C                       | (8)  |       |      |      |      | 5.0  |      |      | 15.0 | 7.0  |
| 剪断減粘性付与剤D                       | (9)  |       |      |      |      |      |      | 10.0 |      |      |
| フェノール樹脂                         | (10) | 7.0   |      |      | 15.0 |      | 12.0 |      |      |      |
| ガンダム7M7C樹脂                      | (11) |       | 15.0 | 15.0 |      |      |      |      |      | 5.5  |
| ポリビニルブチラール                      | (12) |       |      |      |      | 16.0 |      |      |      |      |
| ポリビニルピロリドン                      | (13) |       |      |      |      | 4.0  |      |      |      |      |
| アクリル樹脂                          | (14) |       |      |      |      |      |      | 12.0 | 9.0  |      |
| ポリオキシエチレン<br>76キレート7M7C樹脂       | (15) |       | 5.0  | 1.0  | 2.0  |      | 2.0  | 3.0  | 2.0  | 5.0  |
| ポリオキシエチレン 変性シリコン                | (16) | 0.3   | 0.3  |      |      | 0.3  |      | 0.3  |      | 0.3  |
| ポリオキシエチレン76キレート7M7C             | (17) |       |      |      |      | 1.5  | 2.0  |      | 5.0  |      |
| ニチアルアルコール                       |      | 10.0  |      |      |      |      |      | 54.7 | 59.0 |      |
| n-プロピルアルコール                     |      |       | 58.5 | 72.0 |      | 57.2 | 76.1 | 14.0 |      | 62.2 |
| イソプロピルアルコール                     |      |       |      |      | 74.0 |      |      |      |      |      |
| ポリビニルアルコールモノメタクリレート             |      | 71.0  |      |      |      |      |      |      |      |      |
| 乳酸メチル                           |      |       | 10.0 |      |      | 10.0 |      |      |      | 10.0 |
| 粘度 (3.84S <sup>-1</sup> ) mPa・s |      | 422   | 256  | 1331 | 218  | 243  | 1523 | 1242 | 1280 | 120  |
| 剪断減粘指数 (n)                      |      | 0.60  | 0.73 | 0.28 | 0.71 | 0.76 | 0.55 | 0.32 | 0.62 | 0.86 |

【0022】

【表2】

| 原 料 名                    | 注    | 比 較 例 |      |       |      |      |      |
|--------------------------|------|-------|------|-------|------|------|------|
|                          |      | 1     | 2    | 3     | 4    | 5    | 6    |
| 黒色染料                     | (1)  | 10.0  | 20.0 |       |      |      |      |
| 青色染料                     | (2)  |       |      | 15.0  |      |      |      |
| カーボンブラック                 |      |       |      |       | 6.0  |      |      |
| 金属粉顔料                    | (4)  |       |      |       |      | 6.0  |      |
| 桃色蛍光顔料                   | (5)  |       |      |       |      |      | 10.0 |
| 剪断減粘性付与剤A                | (6)  |       | 1.0  |       |      |      |      |
| フェノール樹脂                  | (10) | 5.0   | 10.0 |       |      | 44.0 |      |
| ポリビニルアルコール樹脂             | (11) |       |      | 30.0  | 20.0 |      |      |
| ポリビニルブチラール               | (12) |       |      |       | 6.0  |      |      |
| ポリビニルピロリドン               | (13) |       |      | 3.0   |      |      |      |
| アクリル樹脂                   | (14) |       |      |       |      |      | 14.0 |
| ポリオキシエチレン<br>76キレートアミン酸塩 | (15) | 5.0   | 2.0  |       | 2.0  | 2.0  | 1.0  |
| ポリオキシエチレン 変性シリコン         | (16) | 0.3   |      |       |      |      |      |
| ポリオキシエチレン76キレートアミン       | (17) |       |      |       |      | 2.0  |      |
| オレイン酸                    | (18) |       | 2.0  | 2.0   |      |      |      |
| エチルアルコール                 |      |       |      |       |      |      | 75.0 |
| n-プロピルアルコール              |      | 69.7  |      |       |      | 46.0 |      |
| i-プロピルアルコール              |      |       |      |       | 66.0 |      |      |
| エチング液用/フェニルメチル           |      |       | 55.0 | 40.0  |      |      |      |
| ベンジルアルコール                |      |       | 10.0 | 10.0  |      |      |      |
| 乳酸メチル                    |      | 10.0  |      |       |      |      |      |
| 粘度 (3.845 °C) mPa・s      |      | 7.8   | 5400 | 18000 | 269  | 601  | 78   |
| 剪断減粘指数 (n)               |      | 0.98  | 0.83 | 0.99  | 0.90 | 0.67 | 0.87 |

【0023】表中の原料の内容を注番号に沿って説明する。

(1) C. I. ソルベントブラック7〔オリエント化学工業(株)製、商品名：ニグロシンベースEX〕

(2) C. I. ソルベントブルー5〔オリエント化学工業(株)製、商品名：オイルブルー613〕

(3) C. I. ベーシックレッド1〔保土谷化学工業(株)製、商品名：スピロンレッドCGH、染料の有機酸塩〕

(4) アルミ粉のミネラルスピリッツ分散体〔東洋アルミニウム(株)製、商品名：アルベースト65-066、固形分66%〕

(5) 英国スターリング社製、商品名：フレアーF210P

(6) 架橋型合成ポリマー〔日本純薬(株)製、商品名：レोजックGX205〕

(7) 脂肪酸アミドのベンジルアルコール分散体〔共栄社化学(株)製、商品名：ターレンBA600、固形分32%〕

(8) アルカリ架橋型アクリル樹脂の水分分散体〔クラリアントポリマー社製、商品名：ビスカレックスHV-30、固形分30%〕

(9) 合成スメクタイト〔コープケミカル(株)製、商品名：ルーセントタイトSPN〕

(10) 荒川化学工業(株)製、商品名：タマノル51

(11) ドイツ国ヒュルス社製、商品名：シンセチックレジンSK

(12) 積水化学工業(株)製、商品名：エスレックBL-1

(13) ドイツ国BASF社製、商品名：ルビスコールK-30

(14) ジョンソンポリマー(株)製、商品名：ジョンケリル682

(15) 第一工業製薬(株)製、商品名：ブライサーフA207H、ポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸モノエステルとポリオキシエチレンアルキルエーテルのリン酸ジエステルの混合物

(16) 信越化学工業(株)製、商品名：シリコーンKF-615A

(17) ライオンアクゾ(株)製、商品名：エソミンC25

(18) 花王(株)製、商品名：ルナックO-P

【0024】各実施例及び比較例のインキは、前記した如きインキ調製法によって調製し、以下の試験を行った。なお、筆記試験については、直径0.7mmのボールを抱持するステンレススチール製チップがポリプロピレン製パイプの一端に嵌着されたボールペンに前記インキをそれぞれ充填して行った。なお、実施例においては0.7mmのボールを用いたが、0.3～30.0mmのボールを抱持したステンレススチール製チップを所望に応じて使用することが可能である。

【0025】A 筆跡乾燥性試験

各インキを常温、常湿度下で、ポリプロピレンフィルム上に20ミルのバーコータにて塗布し、塗膜が乾燥するまでの時間を測定した。

B 非浸透材料への筆記試験

正常に筆記できることを確認した各ボールペンを用いて、ガラス及びポリプロピレンフィルム上に筆記した。

C 繊維材料への筆記試験

正常に筆記できることを確認した各ボールペンを用いて、綿布上に筆記した。

D キャップオフ試験

正常に筆記できることを確認した各ボールペンを、キャップを外した状態で、常温、常湿度下で7日間放置した後、紙面に筆記した。

E インキ安定性試験

各インキを透明性ガラス瓶中に所定量充填し、50℃で30日間放置した後、インキの状態を顕微鏡で観察した。

上記した各試験のテスト結果を表に示す。

【0026】

【表3】



| 試験項目           | 実施例 |   |   |   |   |   |   |   |   |
|----------------|-----|---|---|---|---|---|---|---|---|
|                | 1   | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| A 筆跡乾燥性試験      | ○   | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ |
| B 非浸透性材料への筆記試験 | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ |
| C 繊維材料への筆記試験   | ◎   | ◎ | ○ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ |
| D キャップオフ試験     | ◎   | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | ○ | ○ | ◎ |
| E インキ安定性試験     | ○   | ○ | ○ | ○ | ○ | ○ | △ | ○ | ○ |

【0027】

【表4】

| 試験項目           | 比較例 |   |   |   |   |   |
|----------------|-----|---|---|---|---|---|
|                | 1   | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| A 筆跡乾燥性試験      | ◎   | × | × | ○ | △ | ◎ |
| B 非浸透性材料への筆記試験 | ○   | × | × | × | △ | ○ |
| C 繊維材料への筆記試験   | ×   | ◎ | ◎ | ◎ | ◎ | × |
| D キャップオフ試験     | ◎   | ◎ | ◎ | × | × | △ |
| E インキ安定性試験     | ○   | ○ | ○ | △ | × | × |

【0028】なお、表中の試験結果の評価基準は以下のとおりである。

## A 筆跡乾燥性試験

◎：3分未満で筆跡が乾燥する。

○：3分以上、5分未満で筆跡が乾燥する。

△：5分以上、10分未満で筆跡が乾燥する。

×：10分以上経過しても筆跡が乾燥しない。

## B 非浸透材料への筆記試験

○：ガラス及びポリプロピレンフィルム上に筆跡を形成できる。

△：ポリプロピレンフィルム上には筆跡を形成できるものの、ガラス上には筆記できない。

×：ガラス及びポリプロピレンフィルム上に筆跡を形成できない。

(8)

特開2002-309148

14

## C 繊維材料への筆記試験

◎：筆記直後の筆跡幅と、放置後の筆跡幅に変化がない。

○：筆記直後の筆跡幅に対して、放置後の筆跡幅が僅かに広がっている（元の筆跡幅に対して120%未満の筆跡幅）

△：筆記直後の筆跡幅に対して、放置後の筆跡幅が広がっている（元の筆跡幅に対して120%以上、150%未満の筆跡幅）

10 ×：筆記直後の筆跡幅に対して、放置後の筆跡幅が大幅に広がっている（元の筆跡幅に対して150%以上の筆跡幅）

## D キャップオフ試験

◎：10mm未満の筆記でかすれが解消される。

○：10mm以上、50mm未満の筆記でかすれが解消される。

△：50mm以上、200mm未満の筆記でかすれが解消される。

×：200mm以上筆記してもかすれが解消されない。

## 20 E インキ安定性試験

○：初期と比較して変化なし。

△：下部に微量の沈降物を有する。

×：表面に顕著な透明層を有する、或いは、下部に多量の沈降物を有する。

【0029】

【発明の効果】本発明は、主溶剤として蒸気圧が5.0～50mmHg（20℃）の有機溶剤と、剪断減粘性付与剤を含有することによって、様々な被筆記面に対して良好な筆跡を形成することができる油性ボールペンに有用なインキ組成物を提供できる。

30